

### (19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



## **PATENTAMT**

# Patentschrift <sub>®</sub> DE 196 13 960 C 2

(21) Aktenzeichen: 196 13 960.0-43

Anmeldetag: 9. 4.96 16. 10. 97 43 Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 22. 10. 98

#### 旬 Int. Cl.6: C 08 L 23/02

C 08 J 5/18 B 32 B 27/30 B 32 B 27/32 B 65 D 65/38 B 29 C 47/30

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

BP Chemicals PlasTec GmbH, 89165 Dietenheim, DE; PCD Polymere Ges.m.b.H., Linz, AT

(74) Vertreter:

HOEGER, STELLRECHT & PARTNER PATENTANWÄLTE GBR, 70182 Stuttgart (72) Erfinder:

Lüdemann, Henning, 87700 Memmingen, DE; Linz, Robert, 89165 Dietenheim, DE; Schnäbele, Jürgen, 82347 Bernried, DE; Grünberger, Manfred, Traun, AT; Wolfsberger, Anton, Engerwitzdorf, AT; Wolfschwenger, Johannes, Niederneukirchen, AT

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> DE 42 36 450 A EP 06 26 322

- ⑤4 Durchdrückfolie
- Durchdrückfolie mit einer Polyolefin (A) enthaltenden Polymerphase, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerphase eine Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) in gelöster Form enthält, wobei die Kohlenwasserstoff-harz-Komponente (B) von dem Polyolefin (A) verschieden ist, zyklische Seitengruppen an der Polymerkette umfaßt und mit einem Anteil von mindestens ca. 3 Gew.-% an der Gesamtmasse in der Folie enthalten ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) ≤ ca. 10.000 beträgt.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Durchdrückfolie mit einer ein Polyolefin enthaltenden Polymerphase.

Durchdrückfolien werden in großem Umfang zur Abdeckung von Blisterpackungen verwendet und bestehen bislang im wesentlichen aus kunststoffbeschichteten Aluminiumfolien. Diese Durchdrückfolien bilden das Gegenstück zu dem Warenträger oder dem sogenannten Unterteil der Verpackung, das wiederum aus einer Vielzahl von Materialien gebildet sein kann, beispielsweise aus einer stabilen Kartonlage, einer an die Form der Ware angepaßten Kunststoff- oder Aluminiumschale oder dergleichen.

Um zu einer sortenreinen Verpackung zu kommen, war bislang schon vorgeschlagen worden, Durchdrückfolien aus Kunststoff zu verwenden, wobei die Durchdrückeigenschaft der Kunststoff-Folie dadurch erreicht wurde, daß in die Matrix Füllstoffe eingebettet wurden, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Anteils so ausgewählt wurden, daß eine Schwächung der sie umgebenden Kunststoff-Matrix auftrat, wodurch die Durchstoßfestigkeit der Folie so weit herabgesetzt wurde, daß sich die verpackten Waren unter Zerreißen oder Aufbrechen der Folie durch diese hindurchdrükken lassen. Dies bedingte im allgemeinen auch noch eine Optimierung der Füllstoffe und deren Anteil im Hinblick auf die Weiterreißfestigkeit der Folie. Als Füllstoffe wurden anorganische und organische Füllstoffe vorgeschlagen (vergl. DE-A-42 36 450), wobei für organische Materialien seitens der EP-A-626 322 empfohlen wurde, eine organische zweite Phase zu verwenden, welche beim Schmelzextrudieren ebenfalls in flüssiger Form vorliegt und sich als zweite Phase innerhalb der ersten Phase bei der extrudierten Folie erhält.

Aufgrund der Forderung, daß durch die Auswahl der Füllstoffe und insbesondere auch deren Anteile in der Kunststoff-Matrix die Durchdrückeigenschaft der Folie sichergestellt werden sollte, resultierten stets Durchdrückfolien, welche opak waren. Die Lichtundurchlässigkeit der Folie rührte im wesentlichen daher, daß innerhalb des Folienmaterials eine Vielzahl von Grenzflächen, d. h. die Grenzflächen zwischen der Kunststoff-Matrix und der eingelagerten Phase/dem eingelagerten Füllstoff, an denen Reflexionen, Streuung etc. auftreten und die einen Durchtritt von Licht und damit eine Transparenz des Materials auch bei geringen Foliendicken verhindern.

Darüberhinaus war die Auswahl der Füllstoffe bzw. der zweiten Phase in der Matrix stets dadurch limitiert, daß mit der Auswahl des Füllstoffs/des organischen Materials, das die zweite Phase bilden sollte, die entsprechenden Durchdrückeigenschaften der Folien sichergestellt werden mußte, wie z. B. die Herabsetzung der Durchstoßfestigkeit auf bestimmte Werte bzw. auch die Herabsetzung der Weiterreißfestigkeit.

In vielen Fällen ist es jedoch wünschenswert, um bestimmte Eigenschaften einer Folie zu erzielen, freie Hand bei der Auswahl von Füllstoffen zu haben oder aber kann es wünschenswert sein, transparente Durchdrückfolien herzustellen, die eine neue Art der Durchdrückverpackungen ermöglichen würde.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die eingangs beschriebene Durchdrückfolie so weiterzubilden, daß gegebenenfalls zu verwendende Füllstoffe unabhängig von der erwünschten Durchdrückeigenschaft ausgewählt werden können bzw. die sich als transparente Folien herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird bei der eingangs beschriebenen Durchdrückfolie erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polymerphase eine Kohlenwasserstoffharz-Komponente in gelöster Form enthält, wobei die Kohlenwasserstoffharz-Komponente von dem Polyolefin verschieden ist, zyklische Seitengruppen an der Polymerkette umfaßt und mit einem Anteil von mindestens ca. 3 Gew.-% an der Gesamtmasse in der Folie enthalten ist und wobei das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) ≤ 10.000 beträgt.

Die Erfindung stellt also im Gegensatz zum Stand der Technik ein Einphasenmaterial vor und erreicht die Durchdrückfähigkeit nun nicht mehr in einer Unterbrechung der kontinuierlichen Polymerphase durch eine Vielzahl von Füllstoffpartikeln, sondern durch die Versprödung aufgrund der Erhöhung der Glasübergangstemperatur durch Lösen einer ausgewählten Kohlenwasserstoffharz-Komponente in der Polymerphase.

40

Damit ist erstmals die Möglichkeit geschaffen, transparente Durchdrückfolien herzustellen bzw. die Durchdrückfolien mit Füllstoffen zu füllen, deren Auswahl völlig unabhängig von den gewünschten Durchdrückeigenschaften der Folie gewählt werden können.

Dabei wirkt das Polyolefin bzw. die Polyolefinphase als die Lösungsphase, während das Kohlenwasserstoffharz in dieser Phase im Endprodukt gelöst vorliegt. Es hat sich gezeigt, daß man, um ausreichende Durchdrückeigenschaften zu erhalten, mindestens ca. 3 Gew.-% der Kohlenwasserstoffharz-Komponente der lösenden Phase, d. h. dem Polyolefin, beifügen muß.

Das Polyolefin der Polyolefinphase umfaßt vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen, einschließlich hochkristallinem PP sowie nukleiertem PP, Copolymere und Terpolymere von Ethylen, Propylen und/oder höheren  $\alpha$ -Olefinen.

Ca. 3 Gew.% der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) reichen beispielsweise in den Fällen bereits völlig aus, in denen als Polyolefin (A) nukleiertes PP vewendet wird.

Beispiele für geeignete Nukleierungsmittel sind Talkum, Na-Benzoat, Sorbitderivate, organische Phosphate, wie z. B. Na-2,2'-methylen-bis-4,6-di-tert.-butylphenyl-phosphat, Benzoesäurederivate, vernetztes Polypropylen sowie Mischungen der vorgenannten Nukleierungsmittel.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Durchdrückfolie wird bevorzugt eines der vorgenannten  $\alpha$ -Nukleierungsmittel beim Compoundieren zugesetzt werden, d. h. beim Zugeben des Harzes und gegebenenfalls der Füllstoffe. Alternativ kann auch ein bereits nukleiertes Polyolefin (A) als Ausgangsstoff eingesetzt werden. Der Anteil der Nukleierungsmittel liegt normalerweise im Bereich von ca. 50 ppm bis 1 Gew% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie und liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew%. Der Effekt der  $\alpha$ -Nukleierungsmittel liegt darin, die Kristallisierungsgeschwindigkeit der Polyolefinkomponente (A) zu erhöhen, was eine höhere Steifigkeit des Materials und eine geringere Durchstoßfestigkeit zur Folge hat.

Der untere Wert für das Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) liegt bei ca. 500, während eine bevorzugte Obergrenze ca. 5.000 beträgt. Wählt man Kohlenwasserstoffharz-Komponenten mit einem kleineren Molekulargewicht als 500, entsteht eine gewisse Klebrigkeit nicht nur dieser Komponente, sondern auch des resultierenden Folienprodukt.

Der Gesamtgehalt der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) in der fertigen Folie beträgt maximal ca. 25–30 Gew.-%. Darüber liegende Anteile sind zwar im Prinzip möglich, verteuert aber die Herstellung so, daß damit die Wirtschaftlichkeit der Folie in Frage gestellt ist.

Die herkömmlichen Durchdrückfolien, insbesondere solche mit anorganischen Füllstoffen gefüllte, sind zwar bislang erfolgreich in den Markt eingeführt, machen jedoch insbesondere bei hohem Füllstoff-Gehalt in der Herstellung gelegentlich Probleme, da es zu Ablagerungen der festen Füllstoffe in der Extruderdüse kommen kann. Dies gilt zum Teil bei der Verwendung von Füllstoffgehalten > 45 Gew.-%. Bei den erfindungsgemäßen Durchdrückfolien treten solche Ablagerungen nicht auf.

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Durchdrückfolie liegen in deren besseren Verarbeitbarkeit, was insbesondere auf die möglichen geringeren Gehalte an Füllstoffen zurückgeht. Damit im Zusammenhang steht, daß die erfindungsgemäße Durchdrückfolie sich in dünneren Schichten herstellen läßt, beispielsweise sind 30 µm dicke Folien problemlos herstellbar und selbst 15 µm dicke Folien und dünnere Folien können ohne speziellere Maßnahmen hergestellt werden. Diesbezüglich bestehen deutliche Limitierungen bei den mit anorganischen Füllstoffen gefüllten Durchdrückfolien, da hier auf den Korndurchmesser der Füllstoffe Rücksicht genommen werden muß. Darüber hinaus eignen sich nicht nur unverstreckte Folien, wie dies aus dem Stand der Technik bekannt ist, als Durchdrückfolie, sondern auch verstreckte. Verstreckte Durchdrückfolien haben insbesondere den Vorteil, daß die Steifigkeit, das optische Aussehen (Glanz), die Transparenz, Barriereeigenschaften gegen Wasserdampf und die Tieftemperaturfestigkeit verbessert ist.

10

30

40

50

Ein Beispiel für die unabhängige Auswahl der Füllstoffe zur Erzielung besonderer Effekte bei den erfindungsgemäßen Durchdrückfolien sind die, daß sehr feine Füllstoffe gewählt werden können (im Falle sehr dünner Folien), die beim Stand der Technik gelegentlich die Zähigkeit der Folie erhöht und damit die Durchstoßfestigkeit erhöht statt erniedrigt haben. Sehr feine Füllstoffe gewährleisten eine glatte Oberfläche der Folie.

Bei den zuvor diskutierten zyklischen Seitengruppen an der Polymerkette der Kohlenwasserstoffharzkomponente (B) und auch diese Polymere selbst können teilweise oder vollständig hydriert vorliegen. Beispielsweise können diese Kohlenwasserstoffharze amorphe, niedermolekulare Polymere aus beispielsweise petrochemischen Rohstoffen sein. Sie können aus aliphatischen und/oder aromatischen Monomeren, wie z. B. Styrol, Vinyltoluol oder Alphamethylstyrol sowie weiteren Aromaten mit substituierten Vinylgruppen gebildet sein. Diese Polymere können Homopolymere, Copolymere sowie Polymere mit beliebig vielen Monomeren sein und ein breites Spektrum Molekulargewichten aufweisen.

Die Basis für die Kohlenwasserstoffharzkomponente können aber auch Naturprodukte wie etwa Kolophoniumharze bilden. Solche Produkte werden beispielweise von der Firma Herkules unter den Bezeichnungen "Regalrez" oder "Regalite" angeboten.

Ein bevorzugter Gewichtsanteil der Kohlenwasserstoffharzkomponente B in der Folie liegt bei 5 bis 10 Gew%.

Vorzugsweise ist die Kohlenwasserstoffharzkomponente ein amorphes Material.

Bevorzugte transparente Durchdrückfolien bestehen im wesentlichen aus der Polyolefinphase (A) und dem Kohlenwasserstoffharz (B). Solche Durchdrückfolien haben eine ausgezeichnete Transparenz, eine sehr gute Bedruckbarkeit und weisen trotzdem eine Durchstoßfestigkeit auf, die deren Einsatz auch für empfindliche tablettierte Arzneimittel empfiehlt.

Der zuvor bereits angesprochene mögliche Füllstoffgehalt der erfindungsgemäßen Durchdrückfolie kann im Bereich von 0 bis 35 Gew.-% variiert werden, wobei die Obergrenze vorzugsweise bei ≤ 30 Gew.-%, noch besser bei 25 Gew.-%, gezogen wird. Als Füllstoffe werden Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 1 µm bis 60 µm verwendet, wobei dieser Wert zum einem vom ausgewählten Füllstoff und zum anderen von der gewünschten Foliendicke abhängt. Bevorzugte Materialien für Füllstoffe sind aus dem anorganischen Bereich Kreide und Talkum.

Das Molekulargewicht des Polymers, das die lösende Phase bildet, d. h. also des lösenden Polyolefins, beträgt vorzugsweise ≥ 10.000. Eine obere Grenze hierfür ist bei ca. 1,2 Mio., bevorzugt bei 600.000 anzusiedeln.

Je nach Beschaffenheit des Unterteils der Verpackung kann bereits die normale Siegelfestigkeit der Durchdrückfolie ausreichen, um das Unterteil mit der Durchdrückfolie so fest zu verbinden, daß beispielsweise auch bei größeren Verpakkungseinheiten, bei der ein Vielzahl von Produkten separat voneinander auf einem Warenträger gelagert und durch die Durchdrückfolie abgedeckt ist, getrennt voneinander aus dem Warenträger entnommen werden können, ohne daß die Verpackung der daneben liegenden Einzelwaren beschädigt wird.

In manchen Fällen kann sich jedoch der Wunsch ergeben, eine höhere Siegelfestigkeit zu erhalten oder die für eine gute Siegelung notwendigen Siegelzeiten zu verkürzen.

In diesen Fällen kann sich die Notwendigkeit einer zusätzlichen Siegelschicht auf der Folienoberfläche ergeben. Bevorzugte Durchdrückfolien weisen deshalb zwei oder mehrere Lagen auf, die vorzugsweise bei der Herstellung koextrudiert werden. Eine der Schichten kann dabei eine sogenannte Siegelschicht sein. Die Siegelschicht muß naturgemäß außen liegend sein. Bevorzugt wird die Siegelschicht aus einer Komponente aus einem Random-Copolymeren mit Ethylenanteil von ca. 4 bis 12 Mol% oder einem Ethylenanteil von 4 bis 15 Mol% oder einem Terpolymeren hiervon verwendet. Als zweite Komponente für die Siegelschicht wird ein EVA-Copolymer mit bis zu 18 Mol% Vinylacetatanteil, Ionomere, Ethylen-Ethylacrylatcopolymere, Ethylen-Methylacrylatcopolymere, Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polypropylene und Polyethylene, Polybutylen, Polyisobutylen, deren Copolymere sowie EVA-Copolymere verwendet.

Das Mischungsverhältnis der Random-Copolymerkomponente zur Mischungskomponente (b) kann in einem weiten Bereich von 5:95 bis 95:5 variiert werden, wobei über die Komponente (b) das Temperaturverhalten der Mischung steuerbar ist und insbesondere eine einfache Anpassung der Siegelschicht an geeignete Siegeltemperaturen und Siegeltaktzeiten zuweist. Optimale Siegeltemperaturen liegen im Temperaturbereich von 145 bis 150°C.

Weiter bevorzugte Mischungsverhältnisse der Mischungskomponenten (a) und (b) liegen bei 35:65 bis 65:35. Sehr gute Siegelergebnisse werden mit Mischungsverhältnissen im Bereich ca. 50:50 erhalten.

Die Random-Copolymerkomponente (a) wird bevorzugt mit einem Ethylenanteil von 6 bis 10 Mol% eingesetzt, am meisten bevorzugt mit einem ca. 8 Mol%-igen Anteil.

Bevorzugt wird dieselbe Siegelschicht auf dem Unterteil bzw. dem Warenträger, auf dem die Durchdrückfolie aufzusiegeln ist, aufgebracht, so daß beim Siegelvorgang die Siegelschicht der Durchdrückfolie mit der Siegelschicht-Tief-

ziehfolie (Folie des Unterteils) verbunden wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Durchdrückfolie zur Herstellung einer Verpackung mit einem gegebenenfalls an die zu verpackenden Waren in der Form angepaßten Unterteil als Warenträger und einem Oberteil aus der erfindungsgemäßen Folie.

Bevorzugt wird bei einer solchen Verpackung das Unterteil und das Oberteil unter Verwendung derselben Kunststoffart hergestellt, so daß man ein sortenreines Produkt erhält. Solche sortenreinen Produkte sind insbesondere leicht recycelbar und für denselben Verwendungszweck wiederverwendbar, was ein Optimum im Verpackungsmaterial-Kreislauf darstellt.

Eine besonders bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Verpackung besteht in der Verpackung von Pharmazeutika, die insbesondere in Ampullen-, Kapseln- oder Tablettenform vorliegen.

Die Erfindung sei im folgenden anhand von Beispielen noch näher erläutert:

#### Herstellung der Compounds:

Die in den Beispielen 1 bis 19 verwendeten Propylenpolymeren wurden in Pulverform in einem Intensivmischer mit 0,05 Gew.-% Tris-(2,4-di-tert-butylphenylphosphit als Verarbeitungsstabilisator, 0,05 Gew.% Pentaerythrityl-tetra-kis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] als Langzeitstabilisator und 0,1 Gew.% Ca-Stearat sowie mit den jeweiligen Harzen und/oder Füllstoffen sowie gegebenenfalls dem Nukleierungsmittel gemischt und auf einem Zweischneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 50 mm und einem 1/D-Verhältnis von 15 D (Typ Collin ZK 50) bei einer Massetemperatur von 230°C geknetet und anschließend granuliert.

#### Herstellung der Durchdrückfolie:

Dem Chill-Roll-Prozeß liegt das Prinzip zugrunde, daß eine im Extruder plastifizierte und homogenisierte Schmelze kontinuierlich unter Druck aus einem Breitschlitzwerkzeug extrudiert wird, wobei die Schmelze auf einer Kühlwalze in den starren Zustand gebracht wird und die Flachfolie in der Wickeleinheit zu einer Rolle aufgewickelt wird.

Die Plastifizierung des Granulates erfolgt, indem eine Schnecke den Kunststoff kontinuierlich durch die beheizten Zylinderzonen fördert, und dabei den Kunststoff in den Zustand einer homogenen verdichteten Schmelze überführt. Eine nachgeschaltete Filtereinheit sorgt für den erforderlichen Druckaufbau im Zylinder und filtert eventuell vorhandene Verunreinigungen aus der Schmelze.

Die homogenisierte Schmelze wird in ein Breitschlitzwerkzeug weiterbefördert, wo sie so verteilt wird, daß sie gleichförmig aus dem Düsenspalt austritt.

Die Formgebung der Flachfolie erfolgt durch das Abziehen der Schmelze aus dem Breitschlitzwerkzeug mittels einer rotierenden, gleichmäßig über die Breite gekühlten Chill-Roll (Kühlwalze 1), wobei die Schmelze bei Walzenkontakt abgekühlt und in den festen Zustand gebracht wird. Der austretende Luftstrom aus dem Luftrakel, gegebenenfalls unterstützt durch ein Saugrakel, fixiert die Schmelze entlang einer Mantellinie auf der Kühlwalze 1, sorgt so für guten Kontakt zur Walze und leitet damit eine einheitliche Abkühlung der Schmelze ein.

Überwiegend wird eine Kühlwalze mit größerem Folienumschlingungswinkel (Kühlwalze 1) kombiniert mit ein oder zwei nachfolgenden Kühl- bzw. Temperierwalzen.

Je nach Abkühlbedingungen der Folie werden die mechanischen und optischen Folieneigenschaften bestimmt, wobei die Kühlwalze 1 den größten Einfluß auf die Folieneigenschaften ausübt.

Je nach Anlagenbeschaffenheit erfolgt die Folienführung unter einer regelbaren Folienspannung über ein Dickenmeßgerät, eine Temperstation, Folienverlegeeinheit, Schneidstation, Oberflächenvorbehandlungsstation in die Wickelstation, wo die Folie dann zu einer Folienrolle aufgewickelt wird.

Bei dieser Prüfung wird ebenfalls der spröde Charakter der harzhaltigen Mischungen sichtbar. Mit steigender Harzmenge ist wesentlich weniger Kraft notwendig, um die Folien zu durchstoßen – weiters ist der Weg bis zum Bruch der Folie wesentlich kürzer als bei der nicht modifizierten Mischung.

In nachstehender Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die an den 30  $\mu$  und 50  $\mu$  dicken Folien bei 15°C Chillrolltemperatur ermittelt wurden:

50

40

55

60

Tabelle 1

		Foliendi	cke: 30 p	1	Foliendicke: 50 μ								
Harz (B)	FS	FS/D	Wges/D	Lges	FS	FS/D	Wges/D	Lges	5				
	N	N/mm	J/mm	mm	N	N/mm	J/mm	mm					
0%	16,8	552	1,2	4,8	49,6	965	9,6	17,1	10				
5% R. 1128	14,1	458	0,8	3,8	34,6	715	2,4	6,8					
10% R. 1128	9,1	311	0,4	2,6	19,9	398	0,6	3,6					
15% R. 1128	7,6	257	0,3	2,3	13,2	272	0,3	2,7					
20% R. 1128	6,5	215	0,2	2,0	11,3	223	0,2	2,4	15				
25% R. 1128	5,4	185	0,2	1,8	9,1	193	0,2	2,1					
10% R 125	9,4	318	0,4	2,7	17,8	357	0,5	3,3	. 20				
15% R 125	8,2	270	0,3	2,4	13,0	263	0,3	2,6	] =				
20% R 125	6,5	217	0,2	2,1	10,8	221	0,2	2,3					
1000105 ()			0.4	2.6	16.7	224	0.4	9 1	25				
10%R125/nuk	9,2		0,4	2,6	16,7	334	0,4	3,1					
0%/(A) nuk.	17,1	576	1,5	5,3	33,0	678	2,7	7,6					

Die Prüfergebnisse der Tabelle 1 wurden mittels Dynatest (DIN 53373) ermittelt.

Als Bezugssystem und Polymer (A) diente in den Beispielen der Tabelle 1 Type Daplen DM 55, Polypropylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 2,8 g/10 min.

30

40

45

50

55

60

65

Die bei der Herstellung der Durchdrückfolie verwendeten Chillrolltemperaturen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgelistet ebenso wie eine Vielzahl von Parametern der dabei erhaltenen Folien.

Die Dicke der Folien beträgt bei den Beispielen 1 bis 19 und Vergleichsbeispiel V1 150 μm und 50 μm in dem Vergleichsbeispiel V2 sowie dem Beispiel 20.

In den Tabellen 1 und 2 bedeuten:

B-Pulver: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 0,3 g/10 min

D-Pulver: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 2,5 g/10 min

K-Pulver: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 8,0 g/10 min

SVA 127: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 35 g/10 min

SVA 198: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 8,0 g/10 min mit erhöhter Kristallinität

R 1128: hydriertes Kohlenwasserstoffharz mit einem Molekulargewicht von 2070 g/mol (Gewichtsmittel)

R 125: hydriertes Kohlenwasserstoffharz mit einem Molekulargewicht von 1200 g/mol (Gewichtsmittel)

R 101: hydriertes Kohlenwasserstoffharz mit einem Molekulargewicht von 820 g/mol (Gewichtsmittel)

R 1139: hydriertes Kohlenwasserstoffharz mit einem Molekulargewicht von 3170 g/mol (Gewichtsmittel)

Piccotac 115: hydriertes Kohlenwasserstoffharz mit einem Molekulargewicht von 2500 g/mol (Gewichtsmittel).

Diese Produkte sind von Firma Hercules erhältlich.

NA 11 UF: Natrium-2,2'-methylen-bis-(4,6-di-tertiär-butylphenyl)phosphat

(Firma Asahi Denka/Japan)

Talk A3: Talkum mit einer mittleren Teilchengröße von 3 u

Talk A20: Talkum mit einer mittleren Teilchengröße von 20 μ

Talk A60: Talkum mit einer mittleren Teilchengröße von 60 μ.

Obengenannte Talksorten sind Produkte der Firma Naintsch, Österreich.

Calcitec M5: Kreide mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µ.

Die Größe Wges/D entspricht der aufzuwendenden Durchstoßarbeit.

Alternativ zu den in der Tabelle 2 genannten Füllstoffen können mit im Bereich der Erfindung liegenden Durchdrückkraftwerten verwendet werden:

anorganische Füllstoffe: Carbonate (Kreide, Dolomit)

Bariumsulfat

Talkum

Glimmer

Kaolin

Wollastonit

Silikate (Glaskugeln, Glasfasern)

organische Füllstoffe: synthetische Fasern (z. B. Polyamid, Kevlar)

natürliche Fasern (z. B. Flachs- oder Cellulosefaser)

Holzmehl

Tabelle 2

		Lges	3,0	3,1	2,6	3,3	3,1	2,8	2,4	2,3	2,1	1,8	1,8	4,3		2,8		4.7	4,0	4,2	3,6	2.2		
c/150µ	53373	Wges/D J/mm	. 6.0	0,4	0,2	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,7		0,3			0,7				9,6	
tur: 60°C/18 Dynatest	NIO.	Fs/D N/mm	80.	294,3	14,	343,7	9	277,7	206,7	198,7	175,4	139,5	98,6	348,5	e e	263,3	m	ς,	481,8	æ	6	198,8	965	678
Chillrolltemperatur: 60°C/150µ forf Dynatest		ES N	42.0	43,7	3	51.9	4,	Ţ	30,6	ò	9	0	4	æ	Ţ	39,2	æ	6,06	71,8	9'94	61,4	29,5	•	
Chillrol dorf	6383/2	quer N/MM		3,0		3,6			2,6						3,1	3,2	3,4		3,9			3,1		
1 12		längs N/MM		2,9		3,4		2,8	2,8	2,1	2,1	2,2	1,9	2,4		2,9			3,0			2,8		
MFI DIN 52725	53/3	(230/2) [g/10']	1,4		95,0	4,2	•	11,8	13,0	12,5	10,5	9,5	13,0	11,0	7,1	7,8	7,1		6 <b>,</b> 8					
Füllstoff								Talk	25% Talk A20	Talk	Talk		35	35% Calcitec M5								50% Talk A20		
Nukl.mittel						_	0,5% Talk A3												0,1% NA 11 UF		0,1% NA 11 UF			0,1% NA 11 UF
Harz (B)			ĸ	10% R 1128	ጁ	10% R 125	R 125	10% R 125	R 12	R 12	R 12	R 12	R 12	R 12	25% R 101	25% R 1139	25% Piccotac 115	æ	18 R 125	& ™	oko LCi			
Polymer (A)	(4)		B-Pulver	SVA 127	SVA 127	D-Pulver	D-Pulver	K-Pulver	K-Pulver	K-Pulver	K-Pulver	K-Pulver	K-Pulver	K-Fulver	D-Pulver	D-Pulver		SVA 198	SVA 198		SVA 198	K-Pulver	D-Pulver	D-Pulver
Nr.	1		-	7	m	4		91	_ (	<b>ω</b> (	ຈ (	0 ;		7	ო	14	ഹ	16	17	18	19		72	

Es = maximale Kraft zum Durchstoßen der Folie in N Fs/D = maximale Kraft der Folie zum Durchstoßen der Folie bezogen auf den Querschnitt in N/mm Wges/D = maximale Schädigungsarbeit zum Durchstoßen der Folie in J/mm Lges = maximaler Weg zum Durchstoßen der Folie in mm

#### Patentansprüche

- 1. Durchdrückfolie mit einer Polyolefin (A) enthaltenden Polymerphase, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerphase eine Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) in gelöster Form enthält, wobei die Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) von dem Polyolefin (A) verschieden ist, zyklische Seitengruppen an der Polymerkette umfaßt und mit einem Anteil von mindestens ca. 3 Gew.-% an der Gesamtmasse in der Folie enthalten ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B)  $\leq$  ca. 10.000 beträgt.
- 2. Durchdrückfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin (A) ein Polyethylen, ein Polypropylen, insbesondere ein hochkristallines Polypropylen sowie ein nukleiertes Polypropylen, oder ein Copolymer oder Terpolymer von Ethylen und/oder Propylen ist.

10

25

30

45

55

- 3. Durchdrückfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) im Bereich von ca. 500 bis 5.000 liegt.
- 4. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) maximal ca. 30 Gew.-%, vorzugsweise maximal ca. 25 Gew.-% beträgt.
- 5. Durchdrückfolie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) mindestens ca. 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens ca. 10 Gew.-% beträgt.
- 6. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) ein amorphes Polymer ist.
- 7. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zyklischen Seitengruppen an der Polymerkette der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) aromatische Gruppen umfassen und vorzugsweise Benzolgruppen sind.
- 8. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie im wesentlichen aus dem Polyolefin (A) und der Kohlenwasserstoffharz-Komponente (B) besteht.
- 9. Durchdrückfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in die Polymerphase ein anorganischer und/oder organischer Füllstoff eingebettet ist.
- 10. Durchdrückfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff mit einem Anteil von 0 bis 35 Gew.-% an der Gesamtmasse der Folie enthalten ist, vorzugsweise mit einem Anteil von maximal 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mit einem maximalen Anteil von ca. 25 Gew.-%.
- 11. Durchdrückfolie nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1  $\mu$ m bis 60  $\mu$ m aufweist.
- 12. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Foliendicke maximal ca. 60 μm beträgt, bevorzugt maximal ca. 30 μm.
- 13. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie verstreckt ist.
- ist.

  14. Durchdrückfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie unverstreckt ist.
- 15. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des Polyolefin (A)  $\geq 10.000$  beträgt.
- 16. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des Polyolefins (A)  $\leq 1,2$  Millionen, bevorzugt  $\leq 600.000$  ist.
- 17. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei- oder mehrlagig ist.
- 18. Durchdrückfolie nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei oder mehreren Lagen der Folie coextrudiert sind.
- 19. Durchdrückfolie nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine außen liegende Folienlage eine Siegelschicht ist.
- 20. Durchdrückfolie nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Siegelschicht durch eine Lackschicht gebildet wird
- 21. Durchdrückfolie nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Siegelschicht aus einem Material gebildet ist, welches eine Mischung aus zwei Polymerkomponenten umfaßt, wobei die erste Komponente (a) aus einem Randomcopolymeren mit einem Ethylenanteil von ca. 4 bis 12 mol% oder einem Butylenanteil von 4 bis 15 mol% oder einem Terpolymer besteht und wobei die Komponente (b) ausgewählt ist aus der Reihe

EVA-Copolymere mit bis zu 18 mol% Vinylacetatanteil,

Ionomere,

Ethylen-Ethylacrylatcopolymere,

Ethylen-Methylacrylatcopolymere,

Polybutylen,

Polyisobutylen,

Maleinsäureahydrid gepfropfte Polypropylene und Polyethylene sowie EVA-Copolymere.

- 22. Durchdrückfolie nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten (a) und (b) 5 : 95 bis 95 : 5 beträgt.
- 23. Durchdrückfolie nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten (a) und (b) 35:65 bis 65:35 beträgt.
- 24. Durchdrückfolie nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten (a) und (b) so eingestellt ist, daß eine Siegeltemperatur im Bereich von 145 bis 155°C erhalten wird.
- 25. Durchdrückfolie nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Ethylenanteil der Komponente (a) 6 bis 10 mol%, weiter bevorzugt ca. 8 mol% beträgt.
- 26. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch gezielte Erhöhung der Abkühltemperatur der Kühlwalzen die Durchstoßfestigkeit und Weiterreißfestigkeit zusätzlich herabge-

setzt ist.

- 27. Durchdrückfolie nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung der Folie an den Abkühlwalzen zwischen 20 und 100°C, bevorzugt zwischen 50 und 80°C beträgt.
- 28. Durchdrückfolie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß speziell durch den Einsatz des Kalander-Verfahrens eine zusätzliche Herabsetzung der Durchstoß- und Weiterreißfestigkeit erzielt ist. 29. Verwendung einer Durchdrückfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 28 zur Herstellung einer Verpackung mit einem gegebenenfalls an die zu verpackenden Waren in der Form angepaßten Unterteil als Warenträger und einem Oberteil aus der Durchdrückfolie.
- 30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Unterteil und das Oberteil unter Verwendung desselben Kunststoffmaterials hergestellt sind.
- 31. Verwendung nach einem der Ansprüche 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Unterteil aus einer Tiefziehfolie hergestellt ist, welche eine Siegelschicht gemäß der Definition eines der Ansprüche 21 bis 25 aufweist. 32. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 29 bis 31, wobei die Verpackung Pharmazeutika, insbesondere in Ampullen-, Kapsel- oder Tablettenform enthält.